

# **RUBBER COMPOSITE MATERIAL AND ITS PRODUCTION**

**Publication number:** JP2000159937 (A)

**Also published as:**

**Publication date:** 2000-06-13

 JP3384344 (B2)

**Inventor(s):** OKAMOTO HIROTAKE; HASEGAWA NAOKI; USUKI ARIMITSU  
+

**Applicant(s):** TOYOTA CENTRAL RES & DEV +

**Classification:**

- **International:** C08J3/20; C08K9/04; C08L21/00; C08J3/20; C08K9/00;  
C08L21/00; (IPC1-7): C08J3/20; C08K9/04; C08L21/00

- **European:**

**Application number:** JP19980341573 19981201

**Priority number(s):** JP19980341573 19981201

**Abstract of JP 2000159937 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a rubber composite material excellent in dynamic characteristics and gas barrier property. **SOLUTION:** An uncrosslinked rubber containing a functional group is mixed with an organoclay and the uncrosslinked rubber is crosslinked while finely dispersing the organoclay into the uncrosslinked rubber under shear force. Or the uncrosslinked rubber and a resin, in which at least either one contains the functional group, are mixed with the organoclay and the uncrosslinked rubber is crosslinked while finely dispersing the organoclay into the uncrosslinked rubber and/or the resin under shear force.

---

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-159937

(P2000-159937A)

(43) 公開日 平成12年6月13日 (2000.6.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-コト*(参考)
C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/20	C E Q	C 0 8 J 3/20	C E Q B 4 J 0 0 2
C 0 8 K 9/04		C 0 8 K 9/04	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-341573

(22) 出願日 平成10年12月1日 (1998.12.1)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 岡本 浩孝

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 長谷川 直樹

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100079142

弁理士 高橋 祥泰 (外1名)

最終頁に続く

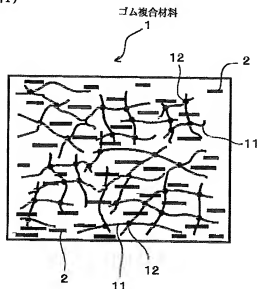
(54) 【発明の名称】 ゴム複合材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 力学的特性に優れるとともに、ガスバリア性に優れるゴム複合材料を提供すること。

【解決手段】 官能基を含有する未架橋ゴムと有機化クレイとを混合し、剪断力の下で有機化クレイを未架橋ゴムに対し微分散させつつ未架橋ゴムを架橋する。または、未架橋ゴムと樹脂の少なくともいずれか一方は官能基を含有したものを用いて、未架橋ゴムと樹脂と有機化クレイとを混練し、剪断力の下で有機化クレイを未架橋ゴム及び／または樹脂に対し微分散させつつ未架橋ゴムを架橋する。

(図1)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 官能基を含有する未架橋ゴムと有機化クレイとを混合し、剪断力の下で有機化クレイを未架橋ゴム中に微分散せしめつゝ未架橋ゴムを架橋することを特徴とするゴム複合材料の製造方法。

【請求項2】 未架橋ゴムと樹脂の少なくともいずれか一方は官能基を含有したものを用いて、未架橋ゴムと樹脂と有機化クレイとを混合し、剪断力の下で有機化クレイを未架橋ゴム及び/または樹脂中に微分散せしめつゝ未架橋ゴムを架橋することを特徴とするゴム複合材料の製造方法。

【請求項3】 ゴム相と樹脂相とよりなるゴム複合材料であって、上記ゴム相及び/または上記樹脂相には有機化クレイが微分散していることを特徴とするゴム複合材料。

【請求項4】 請求項3において、上記ゴム複合材料は上記樹脂相中に上記ゴム相が分散した状態にあることを特徴とするゴム複合材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】本発明は、架橋ゴム/有機化クレイ複合体あるいは架橋ゴム/樹脂/有機化クレイ複合体よりなるゴム複合材料及び製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】従来、ゴム材料の力学的特性を向上させるため、架橋ゴムにカーボンブラックやシリカなどの補強材（充填材）を充填することがある。中でも、特開平1-198645号、特開昭60-4541号、特開平8-255479号等に示されるごとく、架橋ゴム中に粘土鉱物を分散させたゴム・粘土鉱物複合材料は特に力学的特性やガスバリア性に優れている。力学的特性に優れ、ガスバリア性に優れるゴム・粘土鉱物複合材料は、各種ホース、シール材、防振材、緩衝材等として高い利用価値がある。

## 【0003】

【解決しようとする課題】しかしながら、上述したゴム・粘土鉱物複合材料には、次のような問題があった。つまり、架橋ゴムに粘土鉱物を分散させるためには、予め粘土鉱物を有機化して架橋ゴムとのなじみをよくする必要がある。粘土鉱物の有機化の一方法として、オニウムイオンを導入したオリゴマーを用いる手段が知られている（特開平1-198645号）。

【0004】しかし、オリゴマーでは粘土鉱物の層状構造を形成するシート間の膨潤が不十分なため、シートが架橋ゴム中に層状構造を保ったまま分散したり、シートの分散状態が不均一となってしまいうおそれがあった。この場合には、シートによる架橋ゴム分子の拘束が不十分となり、充分な力学的特性やガスバリア性の向上が認められなくなるおそれがあった。

【0005】更に、プロセスオイルを粘土鉱物に添加す

ることで、シート間の膨潤を行うこともあるが（特開昭60-4541号、特開平8-255479号）、これにより得られたゴム複合材料は、使用環境によってはプロセスオイルがブリードする等という問題が生じていた。

【0006】ところで、従来、熱可塑性樹脂と未架橋ゴムとを混練しながら架橋剤を添加して、未架橋ゴムのみを架橋させることで作製できる、図3に示すとき、熱可塑性樹脂93中に架橋ゴム10が分散したゴム・樹脂複合材料9（架橋ゴムを含む熱可塑性エラストマー）が知られている。

【0007】この材料は熱可塑性を有するため、熱可塑性樹脂と同様の射出成形が可能であるなど、成形加工性に優れ、またリサイクル性に優れているため、通常の架橋（加硫）ゴムの代替材料として、あるいは複雑な形状をした製品、部品の材料として広汎に用いられている。従って、このような材料についての力学物性特性の改善、ガスバリア性の向上を図ることができれば、更に利用価値の高い材料を得ることができると考えられる。

【0008】本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、力学的特性やガスバリア性に優れたゴム複合材料及びその製造方法を提供しようとするものである。

## 【0009】

【課題の解決手段】請求項1に記載の発明は、官能基を含有する未架橋ゴムと有機化クレイとを混合し、剪断力の下で有機化クレイを未架橋ゴム中に微分散せしめつゝ未架橋ゴムを架橋することを特徴とするゴム複合材料の製造方法にある。

【0010】上記未架橋ゴムは架橋可能なゴムであって、ゴム分子中に官能基を含有している。この要件を満たすゴムであれば、特に限定することなく、本発明において用いることができる。なお、官能基を含有するゴムとは、極性を有するゴムのことである。また、未架橋ゴムを構成する分子の中で官能基を含有した分子は全部でも一部でもよい。上記官能基の総量は、有機化クレイが分散するのであれば特に限定しない。

【0011】本発明において使用可能な未架橋ゴムとしては、例えば、ブチルゴム、エチレンプロピレンジエンモノマーゴム（EPDM）、ポリトランスベンゼナマー、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエン共重合ゴム、エチレン酢酸ビニル共重合ゴム、アクリルゴム、塩素化ポリエチレンクロロプレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、エビクロロヒドリンゴム、ニトリルゴム、ウレタンゴム、エチレン酢酸ビニル-酸化炭素共重合体、フッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン共重合体・フッ化ビニリデンテトラフルオロプロピレンヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素系ゴム、シリコーンゴム等を挙げることができるが、例示したこれらのゴムに限定されるも

のではない。

【0012】また、上記官能基としては、水酸基、ハロゲン基、カルボキシル基、チオール基、エポキシ基、アミノ基、フェニル基、ニトリル基、酸無水物基、エステル基、アミド基、ウレア基、ウレタン基、エーテル基、チオエーテル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、ニトロ基、オキシゾリン基、イミド基、イソシアネート基等を挙げることができる。

【0013】次に、上記有機化クレイについて説明する。上記有機化クレイとは、クレイ（粘土鉱物）や該クレイを構成する層状構造のシートの表面に有機化剤がイオン結合することによって有機化されたクレイのことである。この有機化によって、クレイを構成するシート間に有機化剤が入り込み、シート間が膨張される。このような有機化剤としては、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、スルホニウムイオン、ホスホニウムイオン等のオニウムイオン等を有する有機物等を挙げることができる。

【0014】また、ここにクレイ（粘土鉱物）とは、層状構造を持つ珪酸塩鉱物等で、多数のシートが積層することによって構成された層状構造を有する物質である。上記シートの中で、あるものは珪酸で構成された四面体シートが平面方向に多数結合して形成された四面体シートであり、あるものはAlやMgなどを含む八面体シートが平面方向に多数結合して形成された八面体シートである。このシートによる層状構造やシートを構成する元素の種類等は個々のクレイによって様々である。

【0015】本発明における有機化クレイの元となるクレイとしては、例えば、モンモリロナイト、サボナイト、ヘクトライト、バイデライト、ステブンスナイト、ノトロナイト、パーミューライト、ハロサイト、マイカ、カオリナイト、パイロフィロライト等が挙げられるが、例示したこれらのクレイに限定されるものではない。また、天然物、人工物を問わずに用いることができる。

【0016】また、上記未架橋ゴムの架橋の際に、通常の架橋剤、架橋促進剤等を特に限定することなく使用することができる。ただし、使用する未架橋ゴムの種類に応じて最適な架橋剤、架橋促進剤を用いることが望ましい。

【0017】架橋剤や架橋促進剤の具体例を挙げると、硫黄、モルフォジンスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸銅、p-キノンジオキシム、4, 4'-ジチオジモルフォリン、安息香酸アンモニウム、N, N'-m-フェニレンジマレイミド、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ヒューチルパーオキシ)ヘキサン、クメン

ヒドロキシルパーオキサイド、ジソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド等を使用することもできる。しかし、これらの物質に限定されるものではない。

【0018】本発明における剪断力下での架橋であるが、この剪断力は加熱しながら与えることが好ましい。例えば二軸押出機等の押出機を用いて行うと、ゴム複合材料を連続的に製造することができ、好ましい。その他、バンバリーミキサー、ブラベンダーミキサー等の密閉式混練機を用いて行うことができる。

【0019】次に、剪断力下の架橋であるが、この時の剪断速度は $1 \times 10^4$ 秒<sup>-1</sup>～ $1 \times 10^5$ 秒<sup>-1</sup>の範囲とすることが好ましい。これにより、有機化クレイの二次粒子の粉砕を一層容易とし、未架橋ゴムの分子の有機化クレイのシート間への拡散を一層促進することができるため、有機化クレイを構成するシートの未架橋ゴムに対する分散を充分に行なうことができる。

【0020】剪断速度が $1 \times 10^4$ 秒<sup>-1</sup>未満である場合には、有機化クレイが十分に未架橋ゴムに分散できないため、本発明にかかる効果が得難くなるおそれがある。また、 $1 \times 10^4$ 秒<sup>-1</sup>よりも高い場合には、剪断力により未架橋ゴムが激しく劣化したり、ゴムの架橋形成を妨げたり、一旦形成された架橋構造を破壊する可能性があるため、引張強さや引張破壊伸びなどのゴムの各種物性が低下するおそれがある。

【0021】上記剪断速度の更に好ましい下限は $5 \times 10^4$ 秒<sup>-1</sup>である。また、更に好ましい上限は $8 \times 10^4$ 秒<sup>-1</sup>である。このような範囲を選択することにより、有機化クレイの未架橋ゴムに対する分散性を更に高めることができる。また、一旦形成された架橋構造の破壊が生じ難くなるため、より優れた力学的特性、構造安定性を持つゴム複合材料を得ることができる。

【0022】また、本発明での剪断力下での架橋は、架橋時間を10秒以上とすることが好ましい。10秒より短い架橋反応が充分進行せず、ゴム複合材料の各種物性が低下するおそれがある。

【0023】また、架橋時間は使用する架橋剤や架橋促進剤の種類に依存するが、次のような基準によって架橋時間の上限を定める。つまり、本発明における架橋は、未架橋ゴムの架橋反応の進行度が50%を超えて進行しない時間内に終わらせることが好ましい。進行度が50%を超えた場合には、一旦形成された架橋構造の破壊が発生するため、粉状に粉砕されたようなゴム複合材料が製造されてしまうおそれがある。

【0024】なお、上記架橋反応の進行度とは、ゴムの架橋特性を調べるのに広く用いられているキュラストメータ測定によって定める値とする。進行度がx%であるというのは、加硫トルクが下記のMEのx%に到達したことを意味する。ここに、ME＝MH－MLという関係が成立し、MHはトルク最高値、MLはトルク最低値である。

【0025】本発明の製造方法において、剪断力下における架橋終了後にゴム複合材料が得られるが、架橋終了後に得られたゴム複合材料を剪断力を加えずに静置して加熱するプロセスを加えることが好ましい。これにより、ゴム複合材料中におけるゴムの架橋反応が更に進行し、高弾性、低圧縮重といった優れたゴムのな特徴を持つゴム複合材料を得ることができる。

【0026】本発明の作用につき説明する。本発明の製造方法では、官能基を含有する未架橋ゴムと有機化クレイとを混合し、剪断力の下で未架橋ゴムを架橋する。上述したごとく有機化クレイは層状構造を持つクレイを有機化したものである。本発明にかかる未架橋ゴムは官能基を有するため、未架橋ゴムと有機化クレイとを混練することで、未架橋ゴムが有機化クレイの層状構造を構成するシート間にインターカレートすることができる。

【0027】このインターカレートした複合体に十分な剪断力を与えながら混練を続けたり、加熱したりすることによりシート間が更に広がるため、有機化クレイを構成するシートはばらばらとなって未架橋ゴムに対し分散することができる。未架橋ゴムに対し、有機化クレイのシートは単層、せいぜいが2〜3層の状態となって分散するのである。この状態が微分散である。

【0028】ところで従来技術では、未架橋ゴムと有機化クレイとを混練した後で剪断力を加えずに加熱を施し、未架橋ゴムを架橋していた。加熱により未架橋ゴムの運動性が高まるため、未架橋ゴムはシート間に分散しやすくなる。しかしながら、加熱により、同時に未架橋ゴムの架橋反応も進行するため、ゴムの分子は早々に拘束されてしまい、シートとの均一分散は非常に困難である。このため、有機化クレイのシートはかなりの枚数が層状構造を維持したままでゴムに対し分散するのである。

【0029】本発明では未架橋ゴムの架橋を剪断力の下で行っており、未架橋ゴムの分子の拡散を促進しているため、シートとの分散と未架橋ゴムの架橋とを両立させることができるのである。

【0030】また、上記剪断力により、有機化クレイの二次粒子を粉砕し、未架橋ゴムの分子のシート間への拡散をより促進させることができるため、シートとの分散性をより高めることができる。

【0031】以上により、未架橋ゴムに対しシートが分散し、未架橋ゴムの官能基とシートとの間を中心に両者の間に緩やかな結合が形成される。そして、未架橋ゴム中のゴム分子は上記シートによる緩やかな結合を保持したままで架橋され、架橋ゴムとなる。この状態の模式図が図1である。

【0032】同図に示すごとく、本発明による製造方法で、架橋点12によりゴム分子11が架橋され、該ゴム分子11の間に有機化クレイ由来のシート2が分散した状態にあるゴム複合材料1を得ることができる。

【0033】よって、本発明により得られたゴム複合材料1は、通常の架橋ゴムと同様の架橋点12によりゴム分子11間が結合されると共に、シート2による疑似的な架橋構造によりゴム分子11間の結合が補強されることとなる。これによって弾性率、引張強度、引張強度などの力学的特性が通常の架橋ゴムよりも高まり、また、クレイ由来のシートが高度に分散するため、物質の透過性がシートにより除外されるため、ガスバリア性も高まることとなる。

【0034】以上、本発明によれば、力学的特性やガスバリア性に優れたゴム複合材料の製造方法を提供することができる。

【0035】また、本発明により製造されたゴム複合材料は、ゴム分子間を結合する部分として通常の架橋点以外にクレイによる結合部分もあることから、耐薬品性や耐湿潤性、耐熱性等の物性も優れている。更に、プロセスオイル等の添加剤を用いていないため、従来見られたプロセスオイルのブリード等による表面品質の低下、ベタツきの発生等の問題を防止することができる。

【0036】このような特徴を持つ本発明より製造されたゴム複合材料は、各種ホース材、ルーラ材、防振材、緩衝材等に用いることができる。

【0037】次に、請求項2記載の発明は、未架橋ゴムと樹脂の少なくともいずれか一方は官能基を含有したものをを用いて、未架橋ゴムと樹脂と有機化クレイとを混合し、剪断力の下で有機化クレイを未架橋ゴム及び/または樹脂中に微分散させつつ未架橋ゴムを架橋することを特徴とするゴム複合材料の製造方法にある。

【0038】本発明における未架橋ゴムと樹脂とは、両者の少なくともいずれか一方が官能基を含有している。官能基を含有した未架橋ゴムを用いた場合、有機化クレイは未架橋ゴムに対し分散し、後述する図2(a)に示すごとく、ゴム複合材料を得ることができる。また、官能基を含有した樹脂を用いた場合、有機化クレイは樹脂に対し分散し、後述する図2(c)に示すごとく、ゴム複合材料を得ることができる。また、未架橋ゴムと樹脂との双方に官能基が含有されている場合、後述する図2(b)に示すごとく、ゴム複合材料を得ることができる。

【0039】上記未架橋ゴムとしては、架橋可能なゴムであって、先に例示した各種ゴムを用いることができる。未架橋ゴムは基本的に官能基を含有してはいくなくてはならないが、樹脂中にだけ有機化クレイを分散させた場合(図2(c))には、官能基を含有していないものを使用することが好ましい。

【0040】次に、上記樹脂としては、樹脂の分子中に官能基を含有していれば特に限定することなく使用することができる。ただし、ゴム中にだけ有機化クレイを分散させたい場合(図2(a))には、官能基を含有していないものを用いることが好ましい。

【0041】また、官能基を含有する樹脂を用いる場合、該樹脂の中で官能基を含有した分子は全部でも一部でもいい。上記官能基の量は、有機化クレイが分散できるのであれば特に総量は限定しない。また、上記樹脂に含まれる官能基としては、先に例示したようなものが挙げられる。

【0042】また、上記樹脂として熱可塑性樹脂を使用することが好ましい。これにより、成形性に優れたゴム複合材料を得ることができる。また、上記樹脂として、使用する未架橋ゴムと相溶性のよい物質を用いることが好ましい。また、極性、臨界面張力、溶解性パラメータ等の値が近い物質を用いることが好ましい。このような物質を用いることにより樹脂に対する未架橋ゴムの分散性を高めることができ、ゴムが樹脂に均一に分散したゴム複合材料を得ることができる。

【0043】また、使用する樹脂の一部を変性したり、相容性のよい別の樹脂をブロック化・グラフト化して結合させたり、あるいは相容化剤を添加する等の方法によって、樹脂と未架橋ゴムとの相溶性を高めることができる。この場合には特に相溶性に優れた樹脂を用いる必要はない。また、上記樹脂としてゴムを使用することもできる。例えば、エチレンプロピレンゴムやポリエチレンエラストマー、ポリアミドエラストマーなどが挙げられる。

【0044】また、本発明において使用できる樹脂を列挙すると、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン、ポリスチレン、アクリロニトリル、ブタジエンスチレン共重合体、スチレンアクリロニトリル共重合体、ポリメチルアクリレート・ポリメチル(メタ)アクリレートなどのアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート・ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、ナイロン6・ナイロン66などのポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルケトン、ポリフタルアミド、ポリエーテルニトリル、ポリベンズイミダゾール、ポリカルボジイミド、ポリシロキサン、液晶ポリマー、メラミン樹脂、ユリア樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノール樹脂、ポリシラン、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体などのフッ素樹脂などがあるが、これに限定されるものではない。

【0045】また、本発明において使用する未架橋ゴムと樹脂との組み合わせを列挙すると、例えば、エチレンプロピレンジエンモノマーゴム/ポリプロピレン、エチレンプロピレンジエンモノマーゴム/ポリエチレン、ブチルゴム/ポリプロピレン、天然ゴム/ポリプロピレン、ブタジエンゴム/ポリプロピレン、マレイン酸変性エチレンプロピレンジエンモノマーゴム/ポリアミド、

アクリルゴム/ポリカーボネート、塩素化ポリエチレン/ポリアミド、ニトリルゴム/フェノール変性ポリプロピレン、フッ素ゴム/フッ素樹脂等である。また、これらの組み合わせに限定されるものではない。

【0046】次に、本発明における剪断下の架橋であるが、この時の剪断速度は $1 \times 10^2 \text{秒}^{-1}$ 〜 $5 \times 10^4 \text{秒}^{-1}$ の範囲とすることが好ましい。これにより、有機化クレイの二次粒子の剥離を一層容易とし、未架橋ゴムの分子及び/または樹脂の分子の有機化クレイのシート間への拡散を一層促進することができるため、有機化クレイを構成するシートの未架橋ゴムに対する分散を充分に行なうことができる。

【0047】剪断速度が $1 \times 10^2 \text{秒}^{-1}$ 未満である場合には、有機化クレイが充分に未架橋ゴムや樹脂に分散できないため、本発明にかかる効果が得難くなるおそれがある。また、樹脂に対して未架橋ゴムが分散し難くなり、ゴム複合材料の加工性が低下するおそれがある。 $5 \times 10^4 \text{秒}^{-1}$ よりも高い場合には、未架橋ゴムや樹脂の劣化がひどくなり、引張強さや引張弾断伸びが低下するなど、ゴム複合材料の各種物性が著しく低下するおそれがある。

【0048】上記剪断速度の更に好ましい下限は $5 \times 10^2 \text{秒}^{-1}$ である。また、更に好ましい上限は $1 \times 10^4 \text{秒}^{-1}$ である。このような範囲を選択することにより、有機化クレイの未架橋ゴムに対する分散性を更に高めることができる。また、未架橋ゴムや樹脂の劣化を防ぐことができるため、より力学的特性に優れたゴム複合材料を得ることができる。なお、剪断力下の架橋については、特に限定しない。ただし、樹脂が可塑化し、混練し易くなるよう加熱しながら行うことが好ましい。

【0049】また、樹脂に対して未架橋ゴスを充分分散させた上で、架橋反応を充分に進行させ、架橋ゴムの架橋密度をより高めることが好ましい。これにより、より低永久歪のゴム複合材料を得ることができる。

【0050】本発明にかかる作用効果について説明する。本発明の製造方法では、未架橋ゴム及び樹脂(そのうち少なくともいずれか一方は官能基を含有する)と有機化クレイとを混合し、剪断力の中で未架橋ゴスを架橋する。上述したごとく有機化クレイは層状構造を持つクレイを有機化したものである。本発明にかかる未架橋ゴム及び/または樹脂は官能基を有するため、未架橋ゴム及び/または樹脂と有機化クレイとを溶解、混練することで、未架橋ゴム及び/または樹脂が有機化クレイの層状構造を構成するシート間にインターカレートすることができる。

【0051】このインターカレートした状態で充分な剪断力を与えながら混練を続けたり、加熱することにより更にシート間が広がるため、有機化クレイを構成するシートはばらばらとなって未架橋ゴム及び/または樹脂に對し分散することができる。言い換えると、未架橋ゴム

及び／または樹脂に対し、有機化クレイのシートは単層、せいぜいが2〜3層の状態となって分散するのである。これが上記微分散である。

【0052】上述したごとく、本発明による製造方法では加えた剪断力により有機化クレイを構成する各シートがばらばらとなる。本発明における未架橋ゴムや樹脂は官能基を有するため、これらの官能基とシートとの間を中心に緩やかな結合が形成される。よって、未架橋ゴムや樹脂に対し有機化クレイが分散することができる。

【0053】そして、本発明では、剪断力の下、樹脂を含む系で未架橋ゴムを架橋するため、樹脂中に未架橋ゴムが分散し、その分散状態のままで架橋されることとなる。つまり、マトリックスである樹脂に架橋されたゴムが分散したゴム複合材料を得ることができる。

【0054】そして、未架橋ゴムとして官能基を含有したものをを用いた場合、ゴム分子は上記シートによる緩やかな結合を保持したままで架橋され、架橋ゴムとなる。この状態の模式図が図2(a)である。同図に示すごとく、本発明による製造方法で、架橋点12によりゴム分子11が架橋され、該ゴム分子11の間に有機化クレイ由来のシート2が分散した状態にあるゴム相10と、樹脂相30とよりなり、また例えば樹脂相30にゴム相10が分散したゴム複合材料1を得ることができる。

【0055】また、樹脂として官能基を含有したものをを用いた場合、シートが樹脂に対し分散した状態のままでゴム複合材料となる。この状態の模式図が図2(c)である。同図に示すごとく、本発明による製造方法で、架橋点12によりゴム分子11が架橋されたゴム相10と、シート2が分散した樹脂相30とよりなり、また例えば樹脂相30にゴム相10が分散したゴム複合材料1を得ることができる。

【0056】また、未架橋ゴムも樹脂も官能基を含有したものをを用いた場合、シートはゴムにも樹脂に対し分散した状態のままでゴム複合材料となる。この状態の模式図が図2(b)である。同図に示すごとく、本発明による製造方法で、架橋点12によりゴム分子11が架橋され、シート2が分散したゴム相10と、シート2が分散した樹脂相30とよりなり、また例えばゴム相10が樹脂相30に分散したゴム複合材料1を得ることができる。

【0057】上記シートとゴム分子との間には緩やかな結合が形成されるため、ゴム複合材料におけるゴム分子の架橋点が補強され(図2(a)、(b)の場合)、または上記シートと樹脂の分子との間には緩やかな結合が形成されるため、ゴム複合材料における樹脂分子の運動が制限されて動き難くなるため(図2(b)、(c)の場合)、これによって弾性率、引張強度、引張強度などの力学的特性、あるいはクリープ、永久歪の低下や耐熱性等が従来のゴム・熱可塑性樹脂複合材料よりも高まる。また、上記シートが高度に分散するため、ガスバリア性

も高まることとなる。

【0058】以上、本発明によれば、力学的特性やガスバリア性に優れたゴム複合材料の製造方法を提供することができる。

【0059】なお、本発明にかかるゴム複合材料は、通常の架橋ゴムの代替材料として、窓枠等の自動車用構成部品、ホース、各種弾性シート等に適用可能である。

【0060】また、請求項3記載の発明は、ゴム相と樹脂相とよりなるゴム複合材料であって、上記ゴム相及び／または上記樹脂相には有機化クレイが微分散していることを特徴とするゴム複合材料にある。このものは、上述した図2(a)に示すごとく、架橋点12によりゴム分子11が架橋され、該ゴム分子11の間に有機化クレイ由来のシート2が分散した状態にあるゴム相10と、樹脂相30とよりなり、例えば樹脂相30にゴム相10が分散したゴム複合材料1である。

【0061】または、図2(c)に示すごとく、架橋点12によりゴム分子11が架橋されたゴム相10と、シート2が分散した樹脂相30とよりなり、例えば樹脂相30にゴム相10が分散したゴム複合材料1である。または、図2(b)に示すごとく、シートがゴム相にも樹脂相に対しても分散したゴム複合材料1である。

【0062】上記ゴム相は、先に例示した各種ゴムより構成されている。また、樹脂相中にのみ有機化クレイが分散した材料では、ゴム相を官能基を含有しないゴムより構成することが好ましい。また、上記樹脂相は、分子中に官能基が含まれた樹脂より構成することができる。ただし、ゴム相中にだけ有機化クレイが分散した材料では、樹脂相を官能基の含まれていない樹脂より構成することが好ましい。また、上記官能基を含有する樹脂としては、すべての分子が官能基を含有する樹脂であっても、一部の分子が官能基を含有する樹脂であってもよい。また、上記樹脂相は先に例示した各種樹脂より構成されている。

【0063】また、上記樹脂は熱可塑性樹脂であることが好ましい。これにより、成形性に優れたゴム複合材料を得ることができる。また、上記樹脂相は、ゴム相と相溶性のよい樹脂よりなることが好ましい。また、極性、臨界面張力、溶解性パラメータ等の値が近い樹脂よりなることが好ましい。これにより、ゴム相が樹脂相に均一に分散したゴム複合材料を得ることができる。

【0064】また、上記樹脂相は、任意の樹脂の一部を変性したり、任意の樹脂をゴム相に対し相溶性のよい別の樹脂をブロック化・グラフト化して結合させたり、あるいは任意の樹脂に相容化剤を添加する等して、相溶性を高めた樹脂より構成することもできる。また、上記樹脂相をエチレンプロピレンゴム、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー等のゴムにて構成することもできる。

【0065】本請求項にかかるゴム複合材料において

は、上述したごとく、有機化クレイのシートとゴム分子との間に緩やかな結合が形成されているため、ゴム複合材料におけるゴム分子の架橋点が補強され（図2（a）、

（b）の場合）、または上記シートと樹脂の分子との間に緩やかな結合が形成されているため、ゴム複合材料における樹脂分子の運動が制限されて動き難くなるため

（図2（b）、（c）の場合）、これによって弾性率、引張強度、引裂強度などの力学的特性、あるいはクリーブ、永久歪の低下や耐熱性等が従来のゴム・熱可塑性樹脂複合材料よりも高まる。

【0066】上記有機化クレイは層状構造を持つクレイを有機化したもので、ゴム相及び／または樹脂相を構成するゴムや樹脂に対し、上記有機化クレイのシートがばらばらとなって分散した状態にある。言い換えると、ゴム及び／または樹脂に対し、有機化クレイのシートは単層、せいぜいが2〜3層の状態となって分散するのである。これが上記微分散である。このように本請求項にかかるゴム複合材料では、上記シートが高度に分散しているため、高いガスバリア性を得ることができ。

【0067】以上、本発明によれば、力学的特性やガスバリア性に優れたゴム複合材料を提供することができる。

【0068】また、上記有機化クレイのゴム及び／または樹脂に対する微分散の状態としては、有機化クレイの層状構造が崩れ、これを構成するシートが単層ごとに微分散していることが好ましい。これにより、本発明にかかる効果を充分得ることができる。また、2〜3層が凝集した状態のシートが多少存在する場合であっても、本発明にかかる効果を得ることができる。

【0069】上記ゴム及び／または樹脂に対し微分散した上記有機化クレイの中で凝集状態にあるシートはシート全体の50%以下であることが好ましい。これにより、本発明にかかる効果を確実に得ることができる。凝集状態のシートが50%を超える場合には、有機化クレイの微分散が不十分であることから、本発明の効果が得られなくなるおそれがある。

【0070】次に、請求項4の発明のように、上記ゴム複合材料は上記樹脂相中に上記ゴム相が分散した状態にあることが好ましい。これにより、本請求項にかかるゴム複合材料は、ゴムの性能（弾性に優れている等）を持ちつつも樹脂的な成形の容易性といった優れた加工性を持つことができる。結果、加工性に富んだ弾性材料を得ることができる。

【0071】

【発明の実施の形態】実施形態例

本発明の実施形態例にかかるゴム複合材料の製造方法、また得られたゴム複合材料の性能評価につき、図1、図2を用いて説明する。本例にかかるゴム複合材料の製造方法の概略を説明すると、（1）官能基を含有する未架橋ゴムと有機化クレイとを混合する。または、（2）官

能基を含有する未架橋ゴムと樹脂と有機化クレイとを混合する。または、（3）未架橋ゴムと官能基を含有する樹脂と有機化クレイとを混合する。または、（4）官能基を含有する未架橋ゴムと官能基を含有する樹脂と有機化クレイとを混合する。

【0072】このようにして得られた混合物をそれぞれ剪断力の下で有機化クレイを未架橋ゴム及び／または樹脂に対し微分散せつて未架橋ゴムを架橋する。これにより図1、図2にかかるゴム複合材料1を得ることができる。

【0073】ここに図1は、（1）にかかる方法にて作製したゴム複合材料であって、架橋点12によりゴム分子11が架橋され、該ゴム分子11の間に有機化クレイ由来のシート2が分散した状態にあるゴム複合材料1である。

【0074】また、図2（a）は、（2）にかかる方法にて作製したゴム複合材料であって、架橋点12によりゴム分子11が架橋され、該ゴム分子11の間に有機化クレイ由来のシート2が分散した状態にあるゴム相10と樹脂相30とよりなり、樹脂相30にゴム相10が分散した状態にあるゴム複合材料1である。また、図2（b）は、（4）にかかる方法にて作製したゴム複合材料であって、架橋点12によりゴム分子11が架橋され、該ゴム分子11の間に有機化クレイ由来のシート2が分散した状態にあるゴム相10と、シート2が分散した樹脂相30とよりなり、樹脂相30にゴム相10が分散した状態にあるゴム複合材料である。

【0075】また、図2（c）は、（3）にかかる方法にて作製したゴム複合材料であって、架橋点12によりゴム分子11が架橋されたゴム相10と、シート2が分散した樹脂相30とよりなり、樹脂相30にゴム相10が分散した状態にあるゴム複合材料1である。

【0076】以下、具体的に説明する。本例において使用した有機化クレイについて説明する。クレイとして、陽イオン容量が115 meq./100gのナリウム型モンモリロナイト（クニミネ工業製、商品名クニピアF）を用いた。このモンモリロナイト80gを80℃の水5000ミリリットルに分散させた。有機化剤であるオクタデルシアルミン（炭素数18）28.5gと濃硫酸11ミリリットルを80℃で2000ミリリットルの水に溶解させた。この溶液を先のモンモリロナイトの水分散液に加えた。これにより有機化クレイを得た。得られた有機化クレイを80℃の水で3回洗浄し、凍結乾燥し、その後粉砕して、本例の製造方法において使用した。このようにして得られた有機化クレイ中の無機分量（灼残法により求めた）は、68%であった。

【0077】次に、本例において使用した未架橋ゴムについて説明する。エチレンプロピレンジエンモノマーゴム（住友化学製、商品名住友エスブレンE50.5、以下これをEPDMと記載。）に無水マレイン酸4部（重量



部、以下略)と有機酸化化合物0.005部を添加した。これを二軸押出機(日本製鋼所製TEX30α)を用い、シリング設定温度120℃で反応押出することにより無水マレイン酸変性EPDM(以下、これをm-EPDMと記載)を得た。得られたm-EPDMを120℃で7時間真空乾燥することにより、未反応の無水マレイン酸を除去した。この物質の滴定法により求めた変性度は0.24wt%であった。また、このような変性によりEPDMはカルボキシル基等という官能基を含有することとなる。

【0078】次に、得られた有機化クレイと未架橋ゴムを用いて、ゴム複合材料を作製する。ロール(関西ロール製 ラボロールミル)を用いて、m-EPDMに有機化クレイ、硫黄、ステアリン酸、亜鉛華、TMTD(テトラメチルチウラムジスルフィド)、MBTS(2-メルカプトベンゾチアゾリルジスルフィド)を表1の試料1に示す割合で添加し、混練した。これを二軸押出機で切断速度が1000秒<sup>-1</sup>になるようにして混練し、未架橋ゴムを動的架橋した。これにより、図1にかかるシート状のゴム複合材料を得た。

【0079】次に、各種ゴム複合材料を製造し、これらの性能について、次のような方法で評価した。まずゴム複合材料中における有機化クレイ由来のシートの分散状態について次のように評価した。得られたゴム複合材料から超薄切片を切り出した。これを日本電子製Jeo1-2000Xで有機化クレイ由来のシートの分散状態を観察し、下記の基準に従って評価した。

【0080】

○：分散状態が良い。シートがほぼ単層ごとに微分散している。

△：分散しているが、完全ではない。2〜3層が凝集した状態のシートが50%を越えて認められる。

×：分散状態が非常に悪い。シートの殆どが数十層以上凝集した状態で分散している。

また、シートがゴム複合材料のどの部分に存在するかも調べた。

【0081】またゴム複合材料の引張強度、引張弾性率、圧縮永久歪、ガス透過率を次のようにして評価した。得られたゴム複合材料からダンベル状試験片を切り出し、ASTMD412に準じて引張り試験を行い、引張強さ、引張破断伸び、引張弾性率を測定した。また、得られたゴム複合材料から円柱状試験片を切り出し、ASTMD395に準じて圧縮永久歪試験を行い、圧縮永久歪を測定した。更に、得られたゴム複合材料から1mm厚のフィルムを切り出し、ASTMD1434に準じて酸素ガス透過係数を測定した。なお酸素ガス透過係数の単位は $\times 10^{-10} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{秒}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ である。

【0082】次に、試料1〜11にかかる各ゴム複合材料について詳細を説明する。

(試料1) 試料1にかかるゴム複合材料は上述の製造方法により作製したものである。製造における各原料の配合量は表1に記載した通りである。なお、硫黄は架橋剤であり、TMTD(テトラメチルチウラムジスルフィド)、MBTS(2-ベンゾチアゾリルジスルフィド)は架橋促進剤である。ステアリン酸、亜鉛華は架橋助剤である。

【0083】(試料2) 試料1にかかるゴム複合材料を加熱槽に入れ、180℃で20分間加熱し、ゴムにおける架橋反応を更に進行させた。得られたゴム複合材料を用いて上記試験を行った。その結果を表1に記載した。

【0084】(試料3) ポリアロピレン樹脂(住友化学製、商品名住友ノブレンS131)。以下、これをPPと記載)に無水マレイン酸4部と有機酸化化合物0.05部とを添加した。これを二軸押出機(日本製鋼所製TEX30α)を用い、シリング設定温度200℃で反応押出することにより無水マレイン酸変性PP(以下、これをm-PPと記載)を得た。なお、このものに含有される官能基は、カルボキシル基である。上記m-PPを150℃で7時間真空乾燥することにより、未反応の無水マレイン酸を除去した。滴定法により求めたm-PPの変性度は0.17wt%であった。

【0085】そして、EPDM、PP、m-PPを表1に示す割合でドライブレンドし、これに有機化クレイを2部添加した。これを二軸押出機で切断速度が500秒<sup>-1</sup>になるようにして溶融・混練した。二軸押出機の中央付近で溶融・混練を続けながら、これに硫黄、ステアリン酸、亜鉛華、TMTD、MBTSを表1に示す割合で添加し、動的架橋することによりシート状のゴム複合材料を得た。

【0086】得られたゴム複合材料から超薄切片を切り出した。これを日本電子製Jeo1-2000Xで有機化クレイ由来のシートの分散状態を観察したところ、EPDM微粒子が樹脂相(PP及びm-PP)に分散し、有機化クレイが樹脂相に分散していることが確認された(図2(c)参照)。また、得られたゴム複合材料から各種試験片を切り出し、上記試験を行った。その結果を表1に記載した。

【0087】(試料4) m-EPDMとPPとを表1に示す割合でドライブレンドし、これに有機化クレイを7部添加した。その後は試料3と同様にしてシート状のゴム複合材料を得た。得られたゴム複合材料から超薄切片を切り出した。これを日本電子製Jeo1-2000Xで有機化クレイ由来のシートの分散状態を観察したところ、m-EPDM微粒子がPP中に分散し、有機化クレイ由来のシートがゴム相に分散していることが確認された(図2(a))。また、得られたゴム複合材料から各種試験片を切り出し、上記試験を行った。その結果を表1に記載した。

【0088】(試料5) m-EPDMとm-PPを表1

に示す割合でドライブレンドし、これに有機化クレイを12部添加した。その後は試料3と同様にしてシート状のゴム複合材料を得た。得られたゴム複合材料から超薄切片を切り出した。これを日本電子製Jeo1-2000Xで有機化クレイ由来のシートの分散状態を観察したところ、m-EPDM微粒子がm-PP中に分散し、有機化クレイがゴム相と樹脂相の両方に分散していることが確認された(図2(b)参照)。また、得られたゴム複合材料から各種試験片を切り出し、上記試験を行った。その結果を表1に記載した。

【0089】(試料6) 試料6は通常の架橋ゴムである。ロールを用いてm-EPDMに、硫黄、ステアリン酸、亜鉛華、TMTD、MBTSを表1に示す割合で添加し、混練した。これを160℃で30分間、剪断力を加えることなくプレス加硫することにより板状のゴムを得た。このゴムの引張強さ、引張破断伸び、引張弾性率、圧縮永久歪、窒素ガス透過係数を上記と同様に測定した。結果を表1に記載した。

【0090】(試料7) 試料7はゴムと有機化クレイとよりなるゴム複合材料である。ロールを用いて、m-EPDMに、有機化クレイ、硫黄、ステアリン酸、亜鉛華、TMTD、MBTSを表1に示す割合で添加し、混練した。これを160℃で80分間、剪断力を加えることなくプレス加硫することにより板状のゴム複合材料を得た。このゴム複合材料の引張強さ、引張破断伸び、引張弾性率、圧縮永久歪、窒素ガス透過係数を上記と同様に測定した。結果を表1に記載した。

【0091】(試料8) 試料8は官能基を含有しない樹脂や未架橋ゴムを用いて作製したゴム複合材料である。m-EPDMとm-PPの代わりEPDMとPPを用いた以外は、試料5と同様にしてゴム複合材料を得た。得られたゴム複合材料から超薄切片を切り出した。これを日本電子製Jeo12000Xで有機化クレイ由来のシートの分散状態を観察したところ、EPDM微粒子がPP中に分散し、有機化クレイがゴム相と樹脂相の両方に分散していることが確認された。また、得られたゴム

複合材料を用いて上記試験を行った。その結果を表1に記載した。

【0092】(試料9) m-EPDMとPPを表1に示す割合でドライブレンドし、これに有機化クレイを7部添加した。これを小規模試験用の二軸押出機(栗本製鋼所製S1KRCニーグ)で溶融・混練し、得られたプレンド物をベレット化した。このベレットに対し、硫黄、ステアリン酸、亜鉛華、TMTD、MBTSを表1に示す割合で添加し、上記と同じ二軸押出機を用いて剪断速度が50秒<sup>-1</sup>になるようにして混練・動的架橋することによりシート状のゴム複合材料を得た。

【0093】得られたゴム複合材料から超薄切片を切り出した。これを日本電子製Jeo1-2000Xでシートの分散状態を観察したところm-EPDM微粒子がPP中に分散し、シートがゴム相に分散していることが確認された。また、得られたゴム複合材料を用いて上記試験を行った。その結果を表1に記載した。

【0094】(試料10) EPDM、PP、m-PPを表1に示す割合でドライブレンドし、これに有機化クレイを2部添加した。その後、試料9と同様にしてシート状のゴム複合材料を得た。得られたゴム複合材料から超薄切片を切り出して、これを日本電子製Jeo1-2000Xでシートの分散状態を観察したところ、EPDM微粒子が樹脂相(PP及びm-PP)に分散し、シートが樹脂相に分散していることが確認された。また、得られたゴム複合材料を用いて上記試験を行った。その結果を表1に記載した。

(試料11) EPDMとPPを表1に示す割合でドライブレンドした。その後は試料3と同様にしてシート状のゴム/樹脂複合材料を得た。得られたゴム複合材料から超薄切片を切り出し、これを日本電子製Jeo1-2000Xでシートの分散状態を観察したところ、EPDM微粒子がPP中に分散し、有機化クレイがゴム相と樹脂相の両方に分散していることが確認された。また、得られたゴム複合材料から各種試験片を切り出し、上記試験を行った。その結果を表1に記載した。

【0095】

【表1】

(表1)

	試料1	試料2	試料3	試料4	試料5	試料6	試料7	試料8	試料9	試料10	試料11
配合 (重量部)	EPDM	0	0	70	0	0	0	70	0	70	70
	m-EPDM	100	100	0	70	70	100	100	0	70	0
	PP	0	0	20	30	0	0	30	30	20	30
	m-PP	0	0	10	0	30	0	0	0	10	0
	有機化クレイ	10	10	2	7	12	0	10	12	7	2
	硫黄	2	2	1.4	1.4	1.4	2	2	1.4	1.4	2
	ステアリン酸	1	1	0.7	0.7	0.7	1	1	0.7	0.7	1
	亜鉛華	5	5	3.5	3.5	3.5	5	5	3.5	3.5	5
	TMTD	1	1	0.7	0.7	0.7	1	1	0.7	0.7	1
	MBTS	0.5	0.5	0.35	0.35	0.35	0.5	0.5	0.35	0.35	0.5
架橋条件	剪断速度 (秒 <sup>-1</sup> )	1000	1000	5000	5000	5000	—	—	5000	50	5000
	剪断下架橋時間 (秒)	30	30	120	120	120	0	0	120	30	120
	剪断後架橋時間 (分)	0	20	0	0	0	30	30	0	0	0
性能評価	クレイが存在する相	ゴム	ゴム	樹脂	ゴム	樹脂	—	ゴム	ゴム	樹脂	樹脂
	クレイの分散状態	○	○	○	○	○	—	×	×	△	△
	引張強度 (MPa)	13.2	15.0	14.8	14.0	17.6	3.7	5.0	6.0	9.5	10.0
	引張弾性率 (MPa)	8.3	12.5	15.3	14.5	18.0	2.5	5.7	10.0	13.0	18.0
	圧縮永久歪 (%)	27	20	40	41	37	35	35	65	50	48
	酸素ガス透過係数	16.5	13.0	2.0	6.7	1.9	24.2	21.8	6.0	5.8	3.2
	水素ガス透過係数	16.5	13.0	2.0	6.7	1.9	24.2	21.8	6.0	5.8	3.2

【0096】まず、表1における試料1、2、6、7の測定結果から、有機化クレイを添加し、かつゴムに対し微分散させた状態とすることで、高引張強度、高引張弾性率、低圧縮永久歪といった力学的特性に優れた、窒素ガス透過係数が小さくガスバリア性に優れたゴム複合材料が得られることが分かった。また、有機化クレイが微分散した状態にあるゴム複合材料を得るには、剪断力の下で未架橋ゴムを架橋する必要があることが分かった。

【0097】また、表1の試料3、4、5はそれぞれ図2(c)、図2(a)、図2(b)に対応するゴム複合材料である。これらと試料8及び試料11とを比較することで、ゴム相及び/または樹脂相に有機化クレイを微分散した状態とすることで、高引張強度、高引張弾性率、低圧縮永久歪といった力学的特性に優れた、窒素ガス透過係数が小さくガスバリア性に優れたゴム複合材料が得られることが分かった。また、有機化クレイがゴム相及び/または樹脂相に微分散した状態にあるゴム複合材料を得るには、剪断力の下で未架橋ゴムを架橋する必要があることが分かった。

【0098】また、試料9、10は剪断力下で未架橋ゴムを架橋した、剪断力の大きさが小さく、上述したごとく有機化クレイの分散が若干不完全となったゴム複合材料である。このものは有機化クレイの分散状態が非常に悪い試料8と比べれば力学的特性やガスバリア性は優れているが、有機化クレイの微分散の状態が非常に良好である試料3〜5に比べると若干性能が低いことが分かった。

【0099】本例にかかる作用効果について説明する。本例にかかる製造方法によれば、上述した図1、図2(a)〜(c)にかかるゴム複合材料を得ることができる。本例にかかるゴム複合材料は、未架橋ゴムと有機化クレイとを剪断力下で架橋することにより製造される。

本例にかかる未架橋ゴムは官能基を有するため、未架橋ゴムと有機化クレイとを混練することで、未架橋ゴムが有機化クレイのシート間にインターカレートし、シートがばらばらとなって未架橋ゴムに對し分散する。言い換えると、未架橋ゴムに對し、有機化クレイのシートは単層、せいぜいが2〜3層の状態となって分散するのである。そして、シートは未架橋ゴムの分子に含まれる官能基と作用しあって、両者は緩やかに結合される。

【0100】また、本例にかかるゴム複合材料は、未架橋ゴムと樹脂と有機化クレイとを剪断力下で架橋することにより製造される。つまり、未架橋ゴム及び/または樹脂相に有機化クレイのシート間にインターカレートし、シートがばらばらとなって未架橋ゴム及び/または樹脂相に對し分散する。そして、シートは未架橋ゴム及び/または樹脂の分子に含まれる官能基と作用しあって、両者は緩やかに結合される。

【0101】従って、本例にかかるゴム複合材料において、ゴムの分子や樹脂の分子は通常の架橋点や結合等と共にシートによっても緩く結合される。これによって弾性率、引張強度、引張弾性率などの力学的特性が通常の架橋ゴム等よりも高まり、また、クレイ由来のシートが高度に分散するため、物質の透過性がシートにより疎外されるため、ガスバリア性も高まることとなる。よって、本例の製造方法により得られたゴム複合材料は力学的特性に優れたと共にガスバリア性に優れている(表1参照)。

【0102】

【発明の効果】上述のごとく、本発明によれば、力学的特性に優れるとともに、ガスバリア性に優れたゴム複合材料及び製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態例1における、ゴム複合材料の状態を

示す模式図。

【図2】実施形態例1における、ゴム複合材料の状態を示す模式図。

【図3】従来技術における、ゴム複合材料の状態を示す模式図。

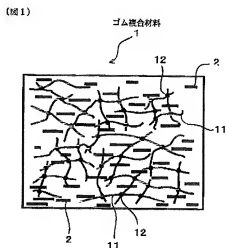
【符号の説明】

1... ゴム複合材料、

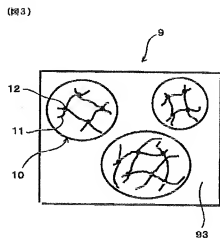
10... ゴム相、

30... 樹脂相、

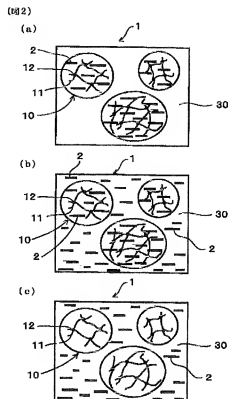
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 臼杵 有光

愛知県愛知郡長久手町大字長湊字機道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 4F070 AA04 AA05 AA07 AA08 AA12  
AA13 AA16 AA23 AA33 AA52  
AA53 AA60 AA72 AA73 AA74  
AA75 AA76 AA77 AB04 AC20  
AC22 AC45 AC50 AC56 AE01  
AE08 GA05 GA06 GA09 GB02  
GB08 GB09  
4J002 AC111 BB201 BB211 BB241  
BB261 BB271 BB281 BD171  
BG041 CE001 CH051 CJ001  
CK021 CP061 CP091 CP101  
CP111 DA047 DJ006 DJ036  
DJ056 EK017 EK037 EV047  
EV137 EV167 FB086 FD147  
GJ02 GL00 GM00